

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-215848

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 2002-016875

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 25.01.2002

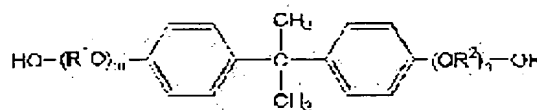
(72)Inventor : OGURA KATSUYUKI
NAKAMURA MASANOBU

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING COLOR TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a red color toner, particularly a magenta toner having excellent coloring power and hue, showing stable electrification characteristics even when the environment such as temperature and humidity changes, having excellent color reproducing property and showing stable and high printing picture quality, good fixing property, and excellent offset resistance.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing color toner containing a binder resin and a coloring agent, the binder resin contains a polyester resin obtained by the reaction of (A) one kind or more of polybasic acid compounds selected from a group consisting of polybasic acids and acid anhydrides having a valency of 2 or lower alkylesters of these and (B) aliphatic alcohol having a valency of 2. The coloring agent is one kind or more of organic pigments selected from C.I.Pigment Red 150, 31, 147, 176, 187, 188 and 269.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-215848

(P2003-215848A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

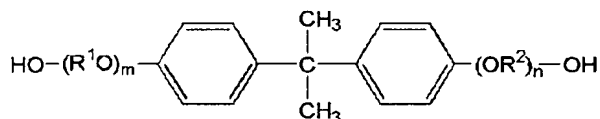
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 6 1
9/087			3 3 1
9/097			3 4 4
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)			
(21) 出願番号	特願2002-16875 (P2002-16875)	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成14年1月25日 (2002.1.25)	(72) 発明者	小倉 克之 埼玉県さいたま市大和田町1-1662-9
		(72) 発明者	中村 正延 埼玉県蕨市中央1-17-30ルネ蔵1-709
		(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		F ターム (参考)	2H005 AA01 AA05 AA21 AB04 CA08 CA14 CA21 DA01

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帯電特性を示し、色再現性に優れ、良好かつ安定な印字画質を示し、また、良好な定着性を示し、耐オフセット性にも優れた赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを提供する。

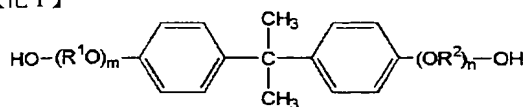
【解決手段】 バインダー樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と (B) 2価以上の脂肪族アルコールを主成分として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記着色剤が、C. I. Pigment Red 150、31、147、176、187、188、269の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用カートナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びそれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれた1種以上の多塩基酸化合物と (B) 2価以上の脂肪族アルコールを主成分〔但し、式1、

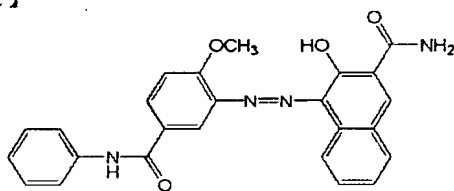
【化1】



(式1)

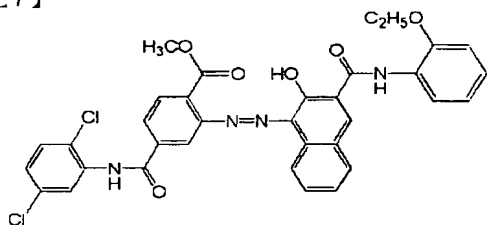
(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 m 、 n は、同一又は異なって0～7の整数を示し、かつ $m+n$ は0～7の整数を示す。) で表されるビスフェノール骨格を有する化合物を除く) として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記着色剤が式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8、

【化2】



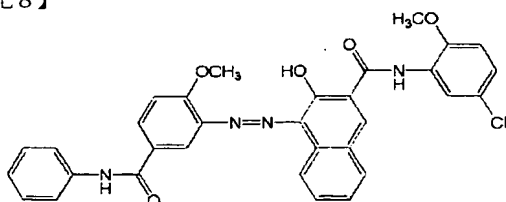
(式6)

【化7】



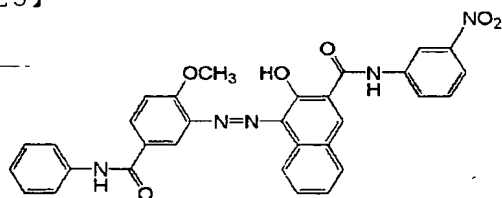
(式7)

【化8】



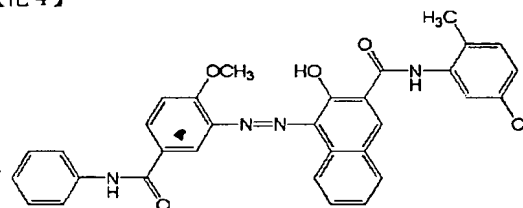
(式2)

【化3】



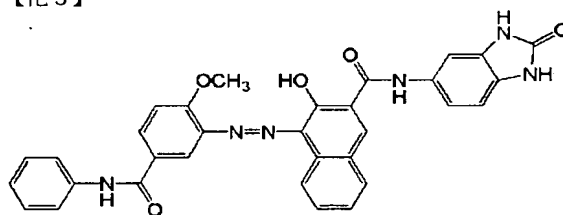
(式3)

【化4】



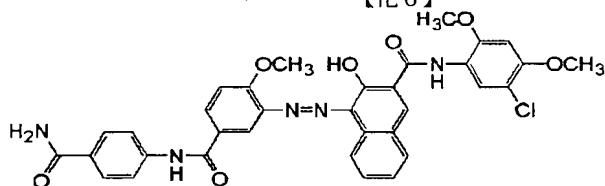
(式4)

【化5】



(式5)

【化6】



(式8)

の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カートナー。

【請求項2】 更に離型剤を含有する請求項1記載の静電荷像現像用カートナー。

【請求項3】 前記離型剤が高級脂肪酸エステル化合物及び/又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスである請求項2記載の静電荷像現像用カートナー。

【請求項4】 更に帯電制御剤を含有する請求項1記載の静電荷像現像用カートナー。

【請求項5】 前記式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料を前記バインダー樹脂の一部を用いて、予め分散処理を行った後、さらに前記バインダー樹脂を用いて希釈分散するカートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法により可視画像を得るためのトナー組成物として、多くはカーボンブラックの如き黒色着色剤をバインダー樹脂中に分散させたものが多く使用されている。しかしながら、最近では、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料、又はその他の有彩色顔料をバインダー中に分散させたカラートナーも使用されており、これらのカラートナーを用いたフルカラーあるいはモノカラーの複写機、プリンターが開発されている。

【0003】このようなカラートナーに要求される特性としては、印刷後の画像が鮮やかな発色性を有すること、多色印刷を行った際の色重ねにおいて優れた透明性を発揮して色濁りの生じない鮮明な色再現性を有すること、あるいは、オーバーヘッドプロジェクター（以下、OHPという）シート上に転写・定着して得たカラー画像をスクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すこと、等の色再現特性が求められている。

【0004】従来より、このようなカラートナーに関して多くの技術が開示されており、特にマゼンタ色あるいは赤色のカラートナーに関しては、有機顔料としてキナクリドン系の顔料であるC. I. PIGMENT RED 122、あるいはレーキ顔料であるC. I. PIGMENT RED 57:1が主として用いられてきた。前者は、色相が良好であり、ブルー系の色再現性に優れているが、トナー用の樹脂に対する分散性が悪く、着色力が劣る。したがって、目的とする濃度の印刷を行うためにはトナー中の含有量を多くしなければならず、その結果、トナーの帯電特性が不安定になり易いという欠点を有している。特に、顔料としては正帯電性となり易く、負帯電性トナーに適用した場合、使用中に帯電量が、低下するといった問題があった。

【0005】また、後者においては、着色力は良好であるが、Ca塩構造を採っているため、吸湿性があり、トナーの帯電特性が環境の影響を受けやすいという欠点がある。また、C. I. PIGMENT RED 57:1は印刷インキに使用した場合は鮮明なマゼンタ色が得られるが、トナーに使用した場合は、黄味のマゼンタ色となる傾向があり、色相としては、C. I. PIGMENT RED 122に比べて劣っていた。

【0006】このような背景から、トナー分野においては、優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帯電特性を示し、その結果として、色再現性に優れ、さらに負帯電性トナーに適用した場合も使用中に帯電量が変動せず、良好かつ安定な印字画質を示す赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを得ることが望まれてきた。

【0007】さらに、トナー画像を定着する方式として

は、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び耐オフセット性もカラートナーに求められる重要な特性である。最近のカラー複写機、あるいはプリンターにおいては、処理速度の高速化が行われており、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。したがって、最近のカラートナーにおいては、より低温かつ低エネルギーで定着し、また広い温度範囲で耐オフセット性を有することが、前記の色再現性、帯電特性の改善と共に求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帯電特性を示し、その結果として、色再現性に優れ、さらに負帯電性トナーに適用した場合も使用中に帯電量が変動せず、良好かつ安定な印字画質を示す赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを提供することにある。

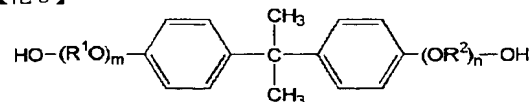
【0009】また、本発明の他の目的は低温定着、あるいは短時間定着のような低エネルギー定着条件においても良好な定着性を示し、耐オフセット性にも優れた赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを提供することにある。

【0010】また、本発明の他の目的は、上記特性を満足する赤色カラートナー、特にマゼンタトナーの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、バインダー樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と(B) 2価以上の脂肪族アルコールを主成分〔但し、式1、

【化9】



(式1)

(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 m 、 n は、同一又は異なって0~7の整数を示し、かつ $m+n$ は0~7の整数を示す。)で表されるビスフェノール骨格を有する化合物を除く〕として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記着色剤が式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8、

【化10】

その誘導体又はそのエステル化物が挙げられる。

【0015】また、2価以上の脂肪族アルコール(B)としては、例えば1,4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールが、また、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントラオール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリメチロールベンゼン、等の三官能以上の多価アルコールが挙げられる。

【0016】また、1分子中に2個以上のグリシジル基を有する化合物も上記(A)のカルボン酸化合物と反応する2価以上の脂肪族アルコール(B)として用いることもできる。具体的には、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、等がある。

【0017】また、本発明では性能に影響を与えない範囲において芳香族ジオールあるいは3価以上の多価アルコールを併用することもできる。芳香族ジオールあるいは3価以上の多価アルコールとしては、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、等が挙げられる。ただし、上記式1で表されるビスフェノールA骨格を有する化合物は除く。除かれる芳香族ジオールとしては、例えばビスフェノールA、ポリオキシエチレン-(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,2)-ポリオキシエチレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0018】本発明では2価以上の脂肪族アルコールを用いることにより、ポリエステル樹脂の分子鎖がフレキシブルとなり、そのようなポリエステル樹脂を用いたトナーをキャリアと混合して二成分現像剤として用いた場合、現像装置内でキャリアが受けるストレスを緩和する効果があり、キャリア表面の樹脂被覆相が剥離するのを防ぎ、結果として現像剤の寿命が延びるという効果が得られる。また、非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合においても現像スリーブと帯電部材との間をトナーが通過する際に受けるシエアを緩和し、高耐久性の現像剤とすることができる。

【0019】更に、ポリエステル主鎖が軟質化することにより低温での定着性が改善される。さらに、定着・オフセット性能を改善する目的で、トナー中にワックスを添加することは一般的に用いられる手段であるが、本発明における2価以上の脂肪族アルコールを用いたポリエステル樹脂では特にワックス類との相溶性が良好であり、低温での定着性能及び耐オフセット性がさらに改良される。

【0020】したがって、上記芳香族ジオールは本発明の主旨を損なわない範囲で用いる必要がある。上記芳香族ジオールを用いる量は全アルコール成分に対して30モル%以下であることが望ましい。より好ましくは20モル%以下である。

【0021】また、本発明で用いるカルボン酸成分としては、ナフタレンジカルボン酸、及び/またはその低級アルキルエステルとして、ジメチルナフタレート、ジエチルナフタレート、ジブチルナフタレート等がより好適に用いられる。これらの化合物は全酸成分の1モル%以上を用いることが必要であり、より好ましくは5モル%以上である。

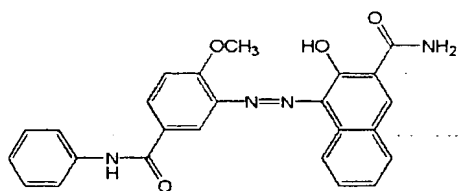
【0022】ナフタレン環構造を含むモノマーは樹脂のT_gを上げるのに効果があり、樹脂の耐熱凝集性が向上する。特にアルコール成分として軟質の脂肪族アルコールを主体に用いた系においては、樹脂のT_gの低下を抑えることができ、2価以上の脂肪族アルコールを用いることによる低温定着性とナフタレンジカルボン酸による耐熱凝集性の両方を併せ持つ樹脂を得ることができる。

【0023】本発明におけるポリエステル樹脂は、例えば触媒の存在下で上記の原料成分(A)(B)を用いて脱水縮合反応或いはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150~300℃で2~24時間である。

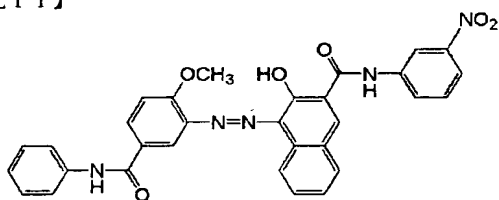
【0024】このようなポリエステル樹脂の合成は、触

5

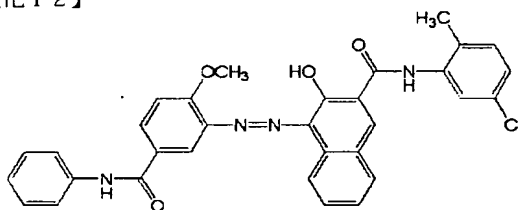
6



(式2)
【化11】

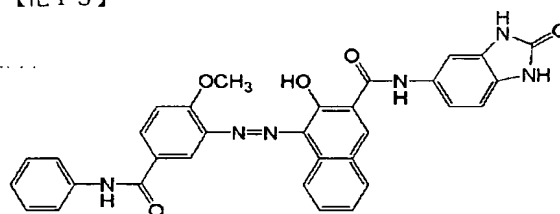


(式3)
【化12】



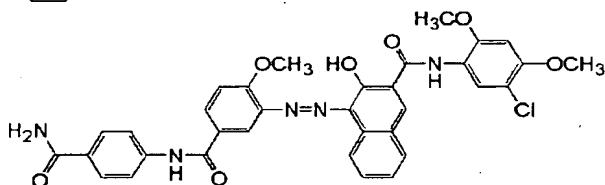
10

(式4)
【化13】

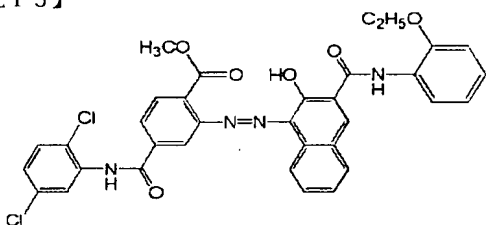


(式5)
【化14】

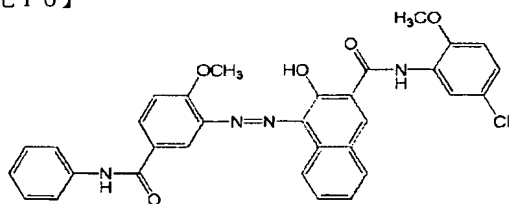
20



(式6)
【化15】



(式7)
【化16】



(式8)
の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーを提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記式2、式3、式4、

式5、式6、式7、式8の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料を前記バインダー樹脂の一部を用いて、予め分散処理を行った後、さらに前記バインダー樹脂を用いて希釈分散するカラートナーの製造方法を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像現像用カラートナーに用いるバインダー樹脂はポリエステル樹脂である。

【0014】本発明で用いられるポリエステル樹脂を製造するための、2価以上の多塩基酸及び／又は酸無水物及び／又はこれらの低級アルキルエステルから選ばれる多塩基酸化合物(A)としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸又はその誘導体又はそのエステル化物が、また、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の多価カルボン酸又は

50

媒を添加して行うこともできる。使用するエステル化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイドのごとき有機金属や、テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシドなどが挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルキルエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができる。エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウムのごとき金属酢酸塩、あるいは、酸化亜鉛、酸化アンチモンのごとき金属酸化物、又は、テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシド、などが挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して0.01～1重量%の範囲とするのが好ましい。

【0025】本発明に用いられるポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は50℃以上のものが好ましいが、中でも、そのT_gが55℃以上のものが特に好ましい。T_gが50℃以下ではトナーが保存、運搬、あるいはマシンの現像装置内部で高温下に晒された場合にブロッキング現象(熱凝集)を生じやすい。

【0026】また、本発明に使用されるポリエステル樹脂の軟化点としては、90℃以上、中でも、90℃～180℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、95℃～160℃の範囲である。軟化点が90℃未満の場合は、トナーが凝集現象を生じやすく、保存時や印字の際にトラブルになりやすく、180℃を越える場合には定着性が悪くなることが多い。

【0027】さらに、フルカラートナーとして、特に、色重ね時の色再現性やOHPシート上に定着させた際の透明性を要求される場合には、ポリエステル樹脂の軟化点としては、90℃～130℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、95℃～120℃の範囲である。

【0028】本発明のポリエステル樹脂の酸価としては、20mg KOH/g以下であることが、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0029】本発明における樹脂の軟化点は定荷重押し形細管式レオメータである島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて測定されるT_{1/2}温度で定義する。フローテスターでの測定条件は、ピストン断面積1cm²、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50℃、昇温速度6℃/min、試料重量1.5gの条件で行った。

【0030】本発明では前記式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8で表される有機顔料の中から1種又はそれ以上を選択して使用するが、これらの顔料を使用することにより従来のトナーで通常用いられてきたマゼンタ顔料、例えばC. I. Pigment Red 57:1やキナクリドン顔料であるC. I. Pigment Red 122等に比較して良好な着色力、階調性、解像性及び転写特性を有するカラートナーを得ることができる。また、連続印刷した際に安定な帯電挙動を

示し、色再現性、透明性に優れた高画質画像の印刷を行うことができる。

【0031】なお、上記有機顔料のカラーインデックス番号は次の通りである。

式2の有機顔料；C. I. Pigment Red 150

式3の有機顔料；C. I. Pigment Red 31

式4の有機顔料；C. I. Pigment Red 147

式5の有機顔料；C. I. Pigment Red 176

式6の有機顔料；C. I. Pigment Red 187

式7の有機顔料；C. I. Pigment Red 188

式8の有機顔料；C. I. Pigment Red 269

本発明においては、上記の中でも式2及び／又は式8で表される有機顔料を使用することが好ましい。また、式2で表される有機顔料を使用することがより好ましい。

【0032】本発明における式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8で表される有機顔料の使用量は、バインダー樹脂100重量部当たり1～50重量部の範囲が好ましく、2～30重量部の範囲がより好ましく、2～20重量部の範囲が特に好ましい。

【0033】本発明では上記の有機顔料に加えて、本発明の効果を失わない範囲において、色相を調整するための他の着色剤を添加して用いることができる。そのような着色剤としては、周知のものがあげられるが、例えば青系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等が、赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22、C. I. Pigment Red 23、C. I. Pigment Red 31、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1等が黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180、等がある。

【0034】以上挙げた顔料は本発明の目的を損なわな

い範囲で式2～式8の有機顔料と併用することができる。例えば、黄色系顔料と組み合わせることにより燈色系のトナーにすることもできるし、シアン色系顔料と組み合わせることにより青紫色系のトナーとすることもできる。特に、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 23、C. I. Pigment Red 31等の青みの赤色顔料と併用することにより、着色力のある、鮮明なマゼンタ色を有するマゼンタトナーを得ることができる。

【0035】式2～式8の顔料と他の顔料を併用する場合は、式2～式8の顔料の使用量は顔料全体の含有量に対して40重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。

【0036】また、本発明のトナーにはこれまで公知の種々のワックス、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド系ワックス、フィッシュートロブシュワックス等を離型剤として適宜用いることができるが、中でも高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスを離型剤として用いることが好ましい。

【0037】高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスの中でも、カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス、カイガラムシワックス等の天然ワックス、及び／または合成エステル系ワックスが特に好ましい。合成エステル系ワックスとしてはペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステルが特に好ましい。

【0038】これらのワックスは特にポリエステル樹脂に良好な分散性を示し、定着性、耐オフセット性の改善が顕著である。また、更に、これらのワックスは多数枚、長時間の印刷においても、例えば非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合、現像スリーブに押しつけられた帯電部材に付着することなく、トナーに安定した帯電を与え、画像欠陥や地汚れ等が無く、高品位かつ高精細な画像の印刷が可能となる。さらに、本発明で使用する前記式2～式8から選択される1種又はそれ以上の有機顔料と共に用いてカラートナーとした場合、ポリプロピレンワックスのような炭化水素系のワックスと比較して透明性に優れたカラートナーが得られる。このような特性を有するカラートナーは、透明性があり、鮮やかな投影画像が求められるOHPシートへの印刷、および2色以上を重ねて印刷して良好な色再現性の中間色を印刷する用途に適している。

【0039】カルナウバワックスとしては精製により遊離脂肪酸を除去した脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いることが好ましい。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの酸価としては3以下が好ましく、より好ましくは酸価2以下である。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは従来のカルナウバワックスより微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エス

ルワックスは鉱物より精製されたものであり、精製によりカルナウバワックスと同様に微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスでは酸価として特に30以下であることが好ましい。また、ライスワックスは米ぬかコウを精製したものであり、酸価は13以下であることが好ましい。カイガラムシワックスはカイガラムシ（別名イボタロウムシ）の幼虫が分泌する蠟状成分を、例えば、熱湯に溶かし、上層を分離後冷却固化して、あるいはそれを繰り返すことにより得ることができる。このような手段により精製されたカイガラムシワックスは固体状態において白色であり、極めてシャープな融点を示し本発明におけるトナー用ワックスとして適している。精製により酸価は10以下となり、トナー用として好ましいのは5以下である。

【0040】上記ワックスは単独で用いても組み合わせる用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～40重量部、好ましくは1～30重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。より好ましくは1～20重量部である。0.3重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ、40重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり、また、二成分現像方式においてはキャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与えたり、非磁性一成分現像方式においては現像ロールに圧接された層厚規制部材に付着したりすることになる。

【0041】本発明では必要に応じ帯電制御剤を用いることができる。例えば正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系染料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び／又はスルホン基を含有する樹脂、等がある。

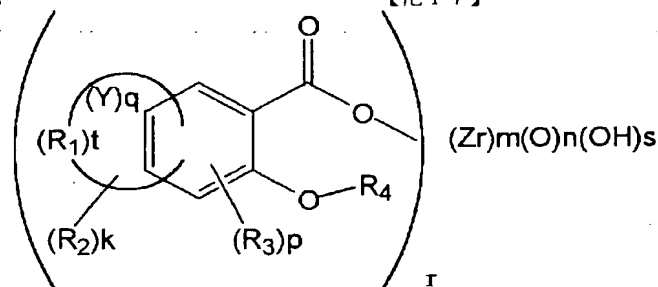
【0042】特に、本発明においては、無色の帯電制御剤を使用するのが望ましく、負の帯電制御剤としてはサリチル酸の金属錯化合物としてオリエント化学社製「ボントロンE-84」、保土ヶ谷化学社製「TN105」、クラリアント社製「N4PVP-2481」等が、また、無色の正帯電制御剤としては4級アンモニウム塩構造のTP-302、TP-415、TP-610；（保土ヶ谷化学製）、ボントロンP-51；（オリエント化学製）、コピーチャージPSY（クラリアントジャパン）等が好適に用いられる。また、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する正帯電性の樹脂型帯電制御剤としては、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株））等が挙げられる。

【0043】中でも、本発明において特に好適に用いることができる帯電制御剤としては、下記式9の化合物、及び式10の化合物がある。

<式9>

【0044】

【化17】



(式中、R₁は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pのヘテロ原子を含んでいてもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、R₂、R₃は相互に独立してアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基又はアリールオキシ基又はアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン基、水素、水酸基、置換基を有しても良いアミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホニル基、シアノ基を表し、R₄は水素又はアルキル基を表し、tは0ないし1から12の整数、mは1から20の整数、nは0ないし1から20の整数、kは0ないし1から4の整数、pは0ないし1から4の整数、qは0ないし1から3の整数、rは1から20の整数、sは0又は1ないし20の整数である。)

(式中、R₁およびR₄は水素原子、アルキル基、置換又は非置換の芳香環(縮合環も含む)を示し、R₂およびR₃は置換又は非置換の芳香環(縮合環も含む)を示し、MはB、Al、Fe、Ti、Co、Crから選ばれる1種の3価の金属を示し、X⁺はカチオンを示す)

【0047】<式9>の化合物の具体的な例としては、以下の<帯電制御剤1>~<帯電制御剤3>がある。

【0048】<帯電制御剤1>

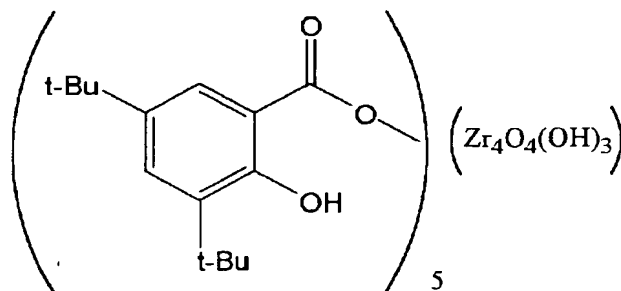
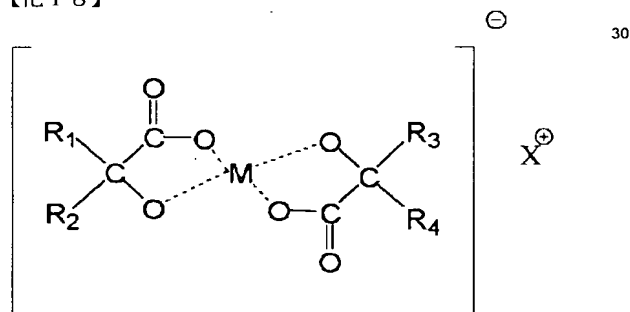
【0049】

【化19】

【0045】<式10>

【0046】

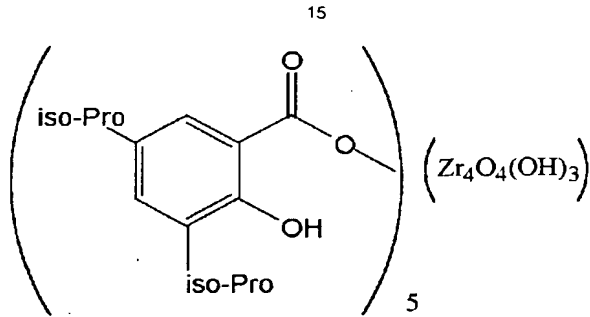
【化18】



【0050】<帯電制御剤2>

【0051】

【化20】



【0054】また、＜式10＞の化合物の具体的な例としては、以下の＜帯電制御剤4＞、＜帯電制御剤5＞がある。

【0055】＜帯電制御剤4＞

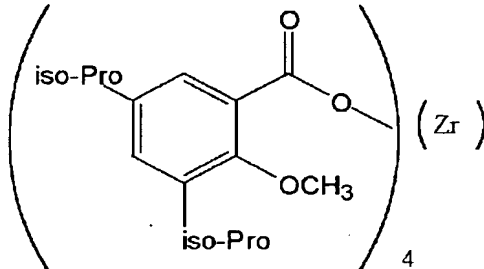
【0056】

【化22】

【0052】＜帯電制御剤3＞

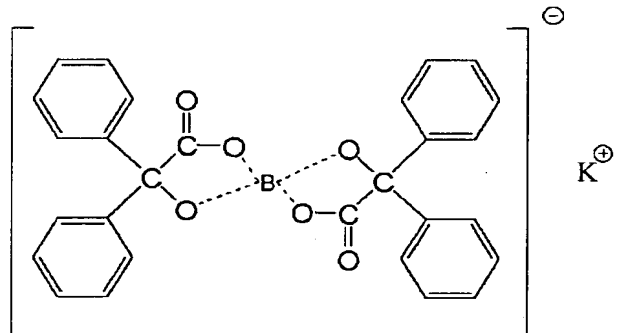
【0053】

【化21】



10

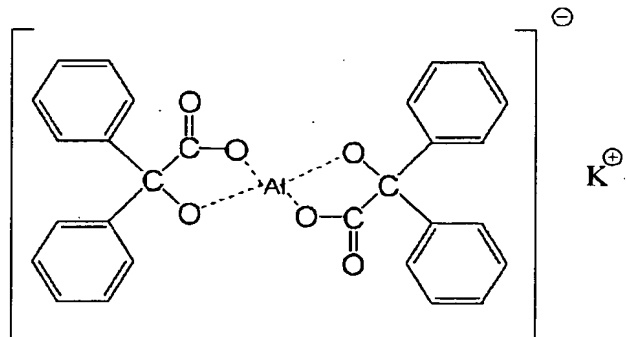
20



【0057】＜帯電制御剤5＞

【0058】

【化23】



【0059】上記の帯電制御剤は単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～1.5重量部、好ましくは0.5～5重量部含有させることにより良好な帯電性能が得られる。

【0060】本発明のトナーを得るための製造方法は、

公知慣用の任意の手段に依って得る事ができるが、例えば樹脂と着色剤と必要に応じてワックス、各種添加剤を樹脂の融点（軟化点）以上で溶融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。本発明の効果をより一層発現させるためには、前記式2～式8から選択

される1種又はそれ以上の有機顔料を使用するバインダー樹脂の一部に高濃度で分散させて、その後、この分散物を使用するバインダー樹脂に希釈分散させると良い。

【0061】このように、着色剤を高濃度で予めバインダー樹脂に分散させる工程としては、従来公知の方法、即ち、マスターバッチ法やフラッシング法等を用いることができる。マスターバッチ法は、ニーダーやロールミルを用いて、着色剤を高濃度で樹脂とともに高シェアをかけて混練することにより良好な分散物を得る方法である。フラッシング法は、顔料の含水ペーストとバインダー樹脂とを、加圧ニーダーで加熱混練し、水とバインダー樹脂を置換し、水分を除去しながら高顔料濃度の分散物を得る方法である。

【0062】この高顔料濃度の分散物におけるバインダー樹脂、及び着色剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して着色材量が10重量部～100重量部にあるのが好ましい。

【0063】具体的には例えば、上記の樹脂と着色剤とを必須成分として、2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に着色剤が均一に分散すればよく、その溶融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で10分～2時間である。

【0064】また、必要に応じて、微粉碎工程における負荷の軽減及び粉碎効率の向上を目的とした粗粉碎を行う。粗粉碎に使用する装置、条件は特に限定されるものではないが、ロートブレックス、バルペライザー等により3mmメッシュパス以下の粒径に粗粉碎するのが一般的である。

【0065】次いで、ターボミル、クリプトロン等の機械式粉碎机、渦巻き式ジェットミルカウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル等のエア式粉碎机で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。微粉碎、及び分級の装置、条件は所望の粒径、粒径分布、粒子形状になるように選択、設定すれば良い。

【0066】本発明では、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイル、シランカップリング剤などの疎水化処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチレンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロース、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコン、フェノール、フッ化ビニリデン等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0067】これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやヘキサメチレンジシラザンやシランカップリング剤等で表面を疎水化処理した二酸化珪素（シリカ）が特

に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0068】AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H [日本アエロジル(株)]

WACKER HDK H2000, H1018, H2050EP, HDKH3050EP, HVK2150 [ワッカーケミカルズイーストアジア(株)]

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F, [日本シリカ工業(株)]

CABOSIL TG820F, TS-530, TS-720 [キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク]

【0069】外添剤の粒子径は、トナーの直径の1/3以下であることが望ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。

【0070】特に非磁性一成分現像用トナーにおいては、粒子径大のものと粒子径小のものとを併用することにより、トナー流動性及び現像耐久性を向上させ、現像機のブレードへの固着及びカブリの防止、ランニング時における帯電の長期安定性等が得られ、好ましい。

【0071】外添剤の使用割合は母体トナー100重量部に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

【0072】前記シリカを、トナー粒子に外添させる方法としては、例えば通常の粉体用混合機であるヘンシェルミキサーなどや、ハイブリダイザー等のいわゆる表面改質機を用いて行うことができる。尚、この外添処理は、トナー粒子の表面にシリカが付着させるようにしても良いし、シリカの一部がトナー粒子に埋め込まれるようにしても良い。

【0073】本発明の静電荷現像用カラートナーは、電子写真法による静電潜像の現像用として、一成分現像剤、非磁性一成分現像剤あるいはキャリアと混合した二成分現像剤として使用できる。キャリアの種類には特に制限はなく、公知慣用の鉄粉、フェライト、マグネタイト等やそれらに樹脂コートしたキャリアが用いられる。

【0074】キャリアのコア剤は通常の二成分現像方式に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500μmであるが、高解像度画像を印刷するためには30～80μmが好まし

い。

【0075】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリルポリオール樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

【0076】本発明の静電荷像現像用カラートナーを非磁性一成分現像用トナーとして用いる場合、接触型の非磁性一成分現像用トナーとして用いるのが好ましい。接触型の非磁性一成分現像方法とは、トナーが現像スリーブとそれに圧接された層厚規制部材との間を通過することにより摩擦帯電し、次いで感光体の表面に形成された静電潜像を現像する方法である。

【0077】この場合、通常の使用条件であれば特に現像装置の帯電付与部材の材質等を限定するものではない。例えばアルミニウム、ステンレス、ウレタンゴム、シリコンゴム製の現像スリーブ、アルミニウム、ステンレス、ジュラルミン、銅、あるいはそれらにウレタンゴム、シリコンゴムを貼り合わせた層厚規制部材等が好適に使用できる。

【0078】また、非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合に、本発明の静電荷像現像用カラートナーが効果を発現するために適した現像装置の構成は、現像スリーブと層厚規制部材とのいずれか一方がアルミニウム、

(合成例3)

ポリオキシエチレンー(2.0)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 64重量部
 イソフタル酸 16重量部
 テレフタル酸 16重量部
 無水マレイン酸 0.6重量部
 ジブチル錫オキシド 0.06重量部

以上の原料をガラス製2Lの四ツ口フラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて230℃で24時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反

ステンレス等の金属である場合であり、最も有効な組み合わせ(現像スリーブ/層厚規制部材)は、ウレタンゴムまたはシリコンゴム製の現像スリーブとステンレス製の層厚規制部材の組み合わせ、またはステンレス製の現像スリーブとウレタンゴムまたはシリコンゴム製の層厚規制部材の組み合わせである。

【0079】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下において、組成表内の数値は『重量部』を表わす。最初にトナーを調製するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。

(合成例1)

ナフタレンジカルボン酸 87重量部
 テレフタル酸 249重量部
 ジエチレングリコール 26重量部
 ネオペンチルグリコール 104重量部
 エチレングリコール 50重量部
 テトラブチルチタネート 2.5重量部

以上の原料をガラス製2Lの四ツ口フラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて240℃で10時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が101℃に達した時反応を終了した。得られた重合体(以下、樹脂Aと表す)は、無色の固体であり、酸価7、DSC測定法によるガラス転移温度70℃、軟化点は102℃であった。

【0080】(合成例2)

テレフタル酸 315重量部
 ジエチレングリコール 21重量部
 シクロヘキサジメタノール 144重量部
 エチレングリコール 50重量部
 テトラブチルチタネート 2.5重量部

以上の原料を用いて樹脂合成例1と同様に反応を行った。得られた重合体(以下、樹脂Bと表す)は、無色の固体であり、酸価9、DSC測定法によるガラス転移温度60℃、軟化点が97℃であった。

【0081】

応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が99℃に達した時反応を終了した。

【0082】得られた重合体(以下、樹脂Cと表す)は、無色の固体であり、酸価7、DSC測定法によるガ

ラス転移温度62℃、軟化点が101℃であった。

(合成例4)

テレフタル酸	332重量部
イソフタル酸	332重量部
ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	700重量部
トリメチロールプロパン	80重量部
エチレングリコール	75重量部
テトラブチルチタネート	3重量部

上記配合物を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240℃にて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し10mmHgで反応を続行した。反応は軟化点により追跡し、軟化点が151℃に達した時反応を終了した。得られた重合体(以下、樹脂Dと表す)の軟化点は153℃、酸価は4、DSC測定法によるT_gは65℃であった。

【0084】(合成例5)

イソフタル酸	116重量部
テレフタル酸	166重量部
無水トリメリット酸	38重量部
ジエチレングリコール	26重量部
ネオペンチルグリコール	104重量部
エチレングリコール	50重量部
テトラブチルチタネート	2.5重量部

以上の原料をガラス製2Lの四つ口フラスコに入れ温度

<加工顔料の製造例>

(加工顔料1)

樹脂A

<式2>の有機顔料

以上の原料をヘンシェルミキサーにて混合後、加熱二本ロールにて混練した。冷却後粗粉碎を行い、顔料含有率35%の加工顔料1を作製した。

【0087】(加工顔料2)加工顔料1の作製における樹脂Aを樹脂Bとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして加工顔料2を作製した。

【0088】(加工顔料3)加工顔料1の作製における式2の有機顔料を式8の有機顔料とする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして加工顔料3を作製した。

【0089】(加工顔料4)加工顔料1の作製における樹脂Aを樹脂Eとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして加工顔料4を作製した。

【0090】(比較用加工顔料1)加工顔料1の作製における樹脂Aを樹脂Cとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして比較用加工顔料1を作製した。

【0091】(比較用加工顔料2)加工顔料1の作製における樹脂Aを樹脂Dとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして比較用加工顔料2を作製した。

【0092】(比較用加工顔料3)上記の加工顔料1に

【0083】

332重量部
332重量部
700重量部
80重量部
75重量部
3重量部

計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて240℃で10時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM-E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が148℃に達した時反応を終了した。得られた重合体(以下、樹脂Eと表す)は、無色の固体であり、酸価4、DSC測定法によるガラス転移温度72℃、軟化点は151℃であった。

【0085】樹脂の軟化点は定荷重押し形細管式レオメータである島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて測定されるT_{1/2}温度で定義する。フローテスターでの測定条件は、ピストン断面積1cm²、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50℃、昇温速度6℃/min、試料重量1.5gの条件で行った。

【0086】

650重量部

350重量部

において、式2の有機顔料の代わりに、C. I. ピグメントレッド122を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料3を得た。

【0093】(比較用加工顔料4)上記加工顔料1において、式2の有機顔料の代わりに、C. I. ピグメントレッド57:1を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料4を得た。

【0094】(比較用加工顔料5)上記の加工顔料4において、式2の有機顔料の代わりに、C. I. ピグメントレッド122を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料5を得た。

【0095】(比較用加工顔料6)上記加工顔料4において、式2の有機顔料の代わりに、C. I. ピグメントレッド57:1を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料6を得た。

【0096】(実施例1)樹脂A93重量部、式2の顔料(Carmine 190(有本化学社製))4重量部、帯電制御剤(前記<帯電制御剤4>の化合物、LR-147(日本カーリット社製))1重量部、カルナバワックス(精製カルナバワックスNo. 1、酸価5、セ

ラリカNODA（株）製）2重量部をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で熔融混練し、冷却後ジェットミルにて微粉碎し、分級して平均粒径8.0 μ mのトナーを作製した

【0097】次に、このトナー100重量部に対し、日本アエロジル製シリカ「NAX50」1重量部、「RY-200」1重量部を外添することにより、実施例1のマゼンタトナーを得た。

表1

	樹脂	着色剤	WAX	帯電制御剤	体積平均 (μ m)
実施例1	樹脂A 93部	式2の顔料 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	8.0
実施例2	樹脂A 85部	加工顔料1 12部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	7.8
実施例3	樹脂B 85部	加工顔料2 12部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.8
実施例4	樹脂A 85部	加工顔料3 12部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	7.8
実施例5	樹脂A 85部	加工顔料1 12部	PPWAX 2部	帯電制御剤4 1部	8.1
実施例6	樹脂A 85部	加工顔料1 12部	カルナバWAX 2部	E-84 1部	8.0
実施例7	樹脂B 85部	加工顔料2 12部	PETB 2部	帯電制御剤4 1部	7.8
実施例8	樹脂A 85部	加工顔料3 12部	PETB 2部	帯電制御剤4 1部	8.0
比較例1	樹脂A 92部	P.R.122 5部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	7.8
比較例2	樹脂A 93部	P.R.57:1 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	7.9
比較例3	樹脂C 85部	比較用加工顔料1 12部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	7.9
比較例4	樹脂A 85部	比較用加工顔料3 12部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	7.9
比較例5	樹脂A 85部	比較用加工顔料4 12部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤4 1部	8.0

【0100】表1中の略号は以下の通り。また、部は重量部を表す。

・P.R.122;C.I.ピグメントレッド122 (Fastogen Super Magenta R「大日本インキ化学工業（株）製」)

・P.R.57:1;C.I.ピグメントレッド57:1

(Symuler Brilliant Carmin 6B 285「大日本インキ化学工業（株）製」)

・PETB;ペンタエリスリトールのテトラベン酸エステル・カルナバワックス;精製カルナバワックスNo.1(酸価5、セラリカNODA（株）製)

・PPWAX;ビスコール660P(ポリプロピレンワックス「三洋化成製」)

・E-84;ボントロンE-84(サリチル酸の金属錯化合物「オリエント化学社製」)

【0101】(表1のトナーの評価)市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(リコー(株)製「イプシオカラー2000」)のカートリッジから専用トナーを抜き、洗浄したカートリッジに、表1に示した実施例及び比較例のトナーを充填し、画像濃度5%で10000枚の連続印字を行った。環境条件の変動に対する印字画像の安定性を評価するために、25℃、50%と32℃、

【0098】同様に、表1に示す組成で樹脂、有機顔料(あるいは加工顔料)、帯電制御剤、WAXを、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、2軸混練機で熔融混練して、冷却後、粉碎、分級することにより、トナーを製造して、更に実施例1と同様に外添工程を行うことにより実施例2~8、比較例1~5のトナーを得た。

【0099】

【表1】

85%の2つの環境下で連続印字試験を実施した。

【0102】(1)画像濃度・地汚れ・帯電量

印刷物の画像濃度及び地汚れは、マクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01~0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。また、印字トナーの帯電量を、吸引式小型帯電量測定装置Mode210HS(トレック社製)を用いて測定した。

【0103】(2)トナー落ち・トナー飛散

10000枚印字後、カートリッジに装着された現像スリーブからトナーがこぼれ落ちたり(トナー落ち)、現像装置の周辺に飛び散って(トナー飛散)マシン内部を汚したりしない状態を○、少量のトナー落ち、あるいはトナー飛散が認められる状態を△、多量のトナー落ち、あるいはトナー飛散が認められる状態を×と判定した。

【0104】(3)OHP透明性

上記プリンターを用いて、OHPシート上に未定着画像を形成し、上記の定着・オフセット試験で使した定着ユニットにより140℃にて未定着画像の定着を行った。

【0105】以上の手順により作成したOHPシートを、オーバーヘッドプロジェクターにて白色のスクリー

ンに投影し鮮明度の評価を行った。評価は目視で行い、鮮明で透明性のある良好な投影画像であれば○、やや透明性に欠け若干の濁りがある場合を△、濁りのある黒みがかった投影画像であれば×とした。

【0106】25℃、50%における結果を表2に、32℃、85%における結果を表3に示す。

【0107】

【表2】

	トナー落ち飛散 初期／10000	画像濃度 初期／10000枚	地汚れ 初期／10000枚	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	OHP 透明性
実施例 1	○／△	1. 39／1. 42	○／○	-10.5	△
実施例 2	○／○	1. 37／1. 39	○／○	-12.0	○
実施例 3	○／○	1. 39／1. 42	○／○	-12.8	○
実施例 4	○／○	1. 38／1. 41	○／○	-12.7	○
実施例 5	○／○	1. 36／1. 39	○／○	-13.8	○
実施例 6	○／△	1. 40／1. 46	○／○	-10.0	○
実施例 7	○／○	1. 36／1. 37	○／○	-12.5	○
実施例 8	○／○	1. 39／1. 41	○／○	-12.5	○
比較例 1	△／×	1. 33／1. 59	○／△	-8.5	×
比較例 2	○／×	1. 38／1. 48	△／×	-9.2	△
比較例 3	○／○	1. 38／1. 41	○／○	-12.3	○
比較例 4	○／△	1. 33／1. 45	○／△	-9.8	○
比較例 5	○／△	1. 33／1. 45	○／△	-9.7	○

【0108】

【表3】

表3

	トナー落ちトナー飛散 初期／10000枚	画像濃度 初期／10000枚	地汚れ 初期／10000枚	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	OHP 透明性
実施例1	○／△	1.36／1.30	○／○	-9.5	△
実施例2	○／○	1.34／1.30	○／○	-11.1	○
実施例3	○／○	1.36／1.31	○／○	-12.3	○
実施例4	○／○	1.35／1.31	○／○	-12.0	○
実施例5	○／○	1.33／1.28	○／○	-12.5	○
実施例6	○／△	1.38／1.44	○／○	-8.9	○
実施例7	○／○	1.33／1.30	○／○	-11.6	○
実施例8	○／○	1.37／1.33	○／○	-12.2	○
比較例1	△／×	1.28／1.22	○／×	-7.7	×
比較例2	○／×	1.32／1.10	△／×	-5.1	△
比較例3	○／△	1.35／1.25	○／△	-12.2	○
比較例4	○／×	1.28／1.16	○／×	-6.1	○
比較例5	○／×	1.27／1.16	○／×	-6.1	○

【0109】(4) ヒートロール定着による定着/オフセットテスト

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを改造したテスト機にてA-4紙サイズの未定着画像サンプルを作製し、下記仕様のヒートロール定着ユニットを用いて、下記のテスト条件にて定着開始温度、およびオフセット現象の有無を確認した。

ロール材質 上：四弗化エチレン
下：HTVシリコーン
ロール形状 径：50mm
長さ：370mm
上ロール荷重 : 7kg
上/下ロールニップ幅 : 4mm
紙送り速度 : 100mm/sec

定着開始温度を測定するため下記の式により計算される画像濃度残存比率を求めた。

【0110】画像濃度残存比率=堅牢度試験後画像濃度/同左試験前画像濃度

*画像濃度はマクベス画像濃度計RD-918にて測定した。

*堅牢度試験後画像濃度とは、学振型摩擦堅牢度試験機(荷重：200g、擦り操作：5ストローク)を用いて定着画像を擦った後の画像濃度である。

画像濃度残存比率80%以上で実用上問題ないレベルとし、その最低温度を定着開始温度とした。

【0111】オフセット開始温度は定着画像サンプルを観察し、目視にてオフセット現象が認められる温度とした。結果を表4に示した。

【0112】

【表4】

	定着開始温度/オフセット開始温度 ℃
実施例1	130-210
実施例2	130-210
実施例3	125-210
実施例4	130-210
実施例5	140-210
実施例6	130-210
実施例7	125-210
実施例8	130-210
比較例1	130-210
比較例2	130-210
比較例3	140-210
比較例4	130-210
比較例5	130-210

【0113】(実施例9) 樹脂E85重量部、加工顔料4を12重量部、帯電制御剤として4級アンモニウム塩

構造のTP-415（保土谷化学製）1重量部、カルナバワックス（精製カルナバワックスNo. 1、酸価5、セラリカNODA（株）製）2重量部をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で熔融混練し、冷却後ジェットミルにて微粉碎し、分級して平均粒径8.0 μ mのトナーを作製した。

【0114】次に、このトナー100重量部に対し、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製シリカ「TC820F」1重量部を外添することにより、実施例9の正帯電性のマゼンタトナーを得た。次いで、このトナー5重量部とシリコン樹脂を被覆した平均粒

径80 μ mのフェライトキャリア95重量部とをボールミルにて混合し、二成分現像剤とした。

【0115】同様に、表5に示す組成で樹脂、有機顔料（あるいは加工顔料）、帯電制御剤、WAXを、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、2軸混練機で熔融混練して、冷却後、粉碎、分級することにより、トナーを製造して、更に実施例9と同様に外添工程を行うことにより比較例6～8のトナーを得た。

【0116】

【表5】

	樹脂	着色剤	WAX	帯電制御剤	体積平均径 (μ m)
実施例9	樹脂E 8.5部	加工顔料4 1.2部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	8.0
比較例6	樹脂D 8.5部	比較用加工顔料2 1.2部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.8
比較例7	樹脂E 8.5部	比較用加工顔料5 1.2部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.9
比較例8	樹脂E 8.5部	比較用加工顔料6 1.2部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.9

【0117】（表5のトナーの評価）

【0118】（1）印刷耐久テスト

表5の二成分現像剤により市販のレーザービームプリンター（セレン感光体搭載）を用いて25℃、50%、及び32℃、85%の条件下で、50000枚の印刷を行い、連続プリントの前後における画像部の濃度及び地汚れ濃度を測定すると共に、現像剤の帯電量を測定した。画像濃度及び地汚れはマクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01～0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。

【0119】また、50000枚印刷後における現像器

表6

	画像濃度 初期/50000枚	地汚れ 初期/50000枚	帯電量 (μ C/g)	トナーの飛散状況
実施例9	1.33/1.36	○/○	18.5	○
比較例6	1.32/1.38	○/○	18.8	○
比較例7	1.36/1.47	○/△	20.5	×
比較例8	1.35/1.46	○/△	16.5	×

【0123】

【表7】

表7

	画像濃度 初期/50000枚	地汚れ 初期/50000枚	帯電量 (μ C/g)	トナーの飛散状況
実施例9	1.38/1.40	○/○	17.8	○
比較例6	1.35/1.43	○/△	14.8	△
比較例7	1.38/1.49	○/×	19.6	×
比較例8	1.37/1.47	○/×	15.8	×

【0124】（2）ヒートロール定着による定着/オフセットテスト

前記の方法を用いて未定着画像サンプルを作製し、前期と同様のヒートロール定着ユニットを用いて定着開始温度、およびオフセット開始温度を調べた。試験結果を表

20 内部のトナーの飛散状況を目視観察した。飛散が全く観察されない状態を○、飛散がほとんど見えないが、装置内部をウエスで拭くとトナー汚れが観察される状態を△、機内飛散が目視で確認出来る状態を×、ひどい機内飛散が確認出来る状態を××とした。

【0120】帯電量については、トナーを現像装置内部から採取して、ブローオフ帯電量測定機（東芝ケミカル製）で測定した。

【0121】25℃、50%における結果を表6に、32℃、85%における結果を表7に示す。

【0122】

【表6】

8に示す。

【0125】

【表8】

表 8

	定着開始温度／オフセット開始温度 ℃
実施例	140-220
比較例	150-220
比較例	140-220
比較例	140-220

【0126】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用カートナーは、優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帯電特性を示す。それ故に、色再現性に優れ、また、帯電量が変動せず、良好かつ安定な印字画質を示す。また、低温定着、あるいは短時間定着のような低エネルギー定着条件においても良好な定着性を示し、耐オフセット性にも優れる。